

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 March 2001 (13.03.01)	
International application No. PCT/DE00/02163	Applicant's or agent's file reference D-99005 PCT
International filing date (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)	Priority date (day/month/year) 07 July 1999 (07.07.99)
Applicant BOHNEN, Frank, Michael et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
16 December 2000 (16.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Christelle Croci Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

Translation
10/030066
500

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference D-99005 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/02163	International filing date (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)	Priority date (day/month/year) 07 July 1999 (07.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 13/00		
Applicant SASOL GERMANY GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16 December 2000 (16.12.00)	Date of completion of this report 22 October 2001 (22.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/02163

1. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-10, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-15, filed with the letter of 10 October 2001 (10.10.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/DE 00/02163**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: I. 5

The subject matter of Claims 14 and 15 goes beyond the disclosure in the international application as filed (PCT Article 34(2)(b)). Insofar as could be determined here, the original disclosure contains no indication of the use of metal oxide or hydrated metal oxide **dispersions** for producing coatings or catalyst carriers. The original Claims 16 and 17 use the metal oxides or hydrated metal oxides themselves therefor.

Furthermore, the subject matter of Claim 9 is not supported by the original disclosure. The processing of a modified aluminum hydrate **dispersions** into moulded components is not contained in the original application.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/02163

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-10, 12-15	YES
	Claims	11	NO
Inventive step (IS)	Claims	15	YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The subject matter of Claim 11 is not novel (PCT Article 33(2)) and the subject matter of Claims 1-10 and 12-13 is not inventive (PCT Article 33(3)) with respect to prior art documents D1, D2, D3 and D4.

1.1 US-A-4 076 638 (D1) discloses the production of aluminum oxide dispersions, having an aluminum content of 15 to 25 percent by weight, by reacting aluminum oxide with a mixture of oil-soluble sulfonic acids and carboxylic acids. The aluminum oxide is produced using the same method as in the present application. The crystallite size is 6 to 11 nm. The particle size as sieve fraction is up to 80% smaller than 45 µm. A particle size, measured by means of PCS in dispersion, is not disclosed. However, on the basis of the same production and the same crystallite size, it can be regarded as implicit that the aluminum oxide in dispersion will have the same particle size. In Example 5, the aluminum oxide dispersion is produced exclusively using dodecylbenzene sulfonic acid in the presence of xylene (see D1: column 2, line 23 to column 3, line 26, Example 5, Claims 1-2, 10-11).

The subject matter of Claims 1, 2, 4-6 and 8 therefore differs from that of D1 in that drying and (re)dispersing in organic solvents is undertaken, while in D1, only the solvent is evaporated and undispersed solid matter is removed by centrifugation. In consideration of the fact that no advantages are recognized for said drying and dispersing and since these are conventional method steps, these distinguishing features do not establish an inventive step.

Furthermore, the novelty of the subject matter of Claim 11 is anticipated by the disclosure of D1. There is no supporting evidence that the additional steps of drying and (re)dispersing change the properties of the metal oxide dispersion.

- 1.2 US-A-4 123 231 (D2) discloses aluminum oxide dispersions having an aluminum content of greater than 20%. The original aluminum oxide is produced according to the same method as in the present application. The particle size as sieve fraction is up to 80% smaller than 45 μm . A particle size, measured by means of PCS in dispersion, is not disclosed. However, on the basis of the same production and the same crystallite size, it can be regarded as implicit that the aluminum oxide in dispersion will have the same particle size. The crystallite size, measured by the 021 reflection, is likewise not disclosed; however, a dispersion of 4.8 nm is specified. Nevertheless, on the basis of the same production, these parameters can be regarded as implicit. The dispersion is produced by reacting this aluminum oxide powder with an oil-soluble

sulfonic acid, such as dodecylbenzene sulfonic acid, for example, in a hydrocarbon solvent in the presence of an aqueous mineral acid. The water is removed by distillation (see D2: column 3, lines 4-12, lines 32-58, examples, Claims 1-4, 10).

The subject matter of Claims 1, 2, 4-6 and 8 therefore differs from that of D2 in that drying and (re)dispersing is undertaken in an organic solvent, while in D2, only the water is removed by means of codistillation with the aromatic solvent and a subsequent phase break. In consideration of the fact that no advantages are recognized for the drying and dispersing and since these are conventional method steps, these distinguishing features do not establish an inventive step.

The subject matter of Claim 11 is furthermore anticipated by the disclosure of D2. There is no supporting evidence that the additional steps of drying and (re)dispersing change the properties of the metal oxide dispersion.

- 1.3 US-A-3 867 296 (D3) discloses the production of an aluminum oxide dispersion having an aluminum content of at least 5 percent by weight. The original aluminum oxide is produced according to the same method as in the present application. The crystallite size is 6 to 11 nm. The particle size as sieve fraction is up to 80% smaller than 45 μm . A particle size, measured by means of PCS in dispersion, is not disclosed. However, in Example II, the particle size, determined by means of an electron microscope, is disclosed as smaller than 100 nm, the majority being even smaller than 10 nm.

However, on the basis of the same production, the same crystallite size and a same particle size in dispersion measured by means of EM, it can be regarded as implicit that the aluminum oxide in dispersion measured by means of PCS will have the same particle size as claimed. To produce the dispersion, initial mixing of the aluminum oxide with an oil-soluble sulfonic acid, a carboxylic acid with at least 8 carbon atoms, an oleaginous carrier and a hydrocarbon solvent that can be evaporated is carried out and thereafter the solvent is evaporated (see D3: Claim 1; column 2, line 42 to column 3, line 56; column 4, line 46 to column 5, line 3; Example 2).

The subject matter of Claims 1, 2, 4-6 and 8 therefore differs from that of D3 in that drying and (re)dispersing is undertaken in organic solvents, while in D3, the dispersing agent is added and the water and the solvent are distilled off or removed by stripping. In consideration of the fact that no advantages are recognized for the drying and dispersing and since these are conventional method steps, these distinguishing features do not establish an inventive step.

Furthermore, the subject matter of Claim 11 is anticipated by the disclosure of D3. There is no supporting evidence that the additional steps of drying and (re)dispersing change the properties of the metal oxide dispersion.

- 1.4 EP-A-0 736 491 (D4) discloses reacting an aqueous solution of boehmite with a sulfonic acid. As a sulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, among others,

is cited. The crystallite thickness perpendicular to the 010 surface is 8.1 nm. The particle size is maximally 300, preferably 200 nm. The resulting aqueous aluminum oxide sol can be mixed with compounds such as PVA or hydroxycellulose to apply a coating for a synthetic material film or paper (see D4: Claims 1, 6 and 8; page 2, lines 36-45 and 53-54; page 3, lines 7-9, 15-17, 42-46 and 53-55; page 4, lines 3-5; Example 5; page 6, lines 26-30).

Document D4 therefore differs from the claimed method in that the aqueous aluminum oxide solution is not dried and subsequently dispersed in an organic solvent. This difference is also found again in the claimed metal oxide dispersion. In light of the disclosure of D2, it is familiar to a person skilled in the art that the aluminum oxide modified with sulfonic acid can be maintained in both aqueous and organic dispersions. Therefore, the subject matter of Claims 1-3, 5-6, 8, 11-12 and 14 is not inventive with respect to D4.

- 1.5 Dependent Claims 7, 9-10 and 13 likewise appear to contain no features which, combined with the features of any independent claim to which they refer, would lead to inventive subject matter.
2. Since the available prior art contains no supporting evidence to use aluminum oxides modified with sulfonic acid to produce catalyst carriers, an inventive step is recognized for such a use.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/02163

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VIII

1. The expressions "diluent or solvent" is vague and unclear. Therefore the scope of protection of Claim 1 is not clearly defined. Additionally, water is one of the most widely known diluents and solvents, and an internal contradiction arises if the alternative is provided between the presence of a primarily aqueous medium or the absence of a diluent or solvent. Accordingly, the subject matter of Claim 1 lacks clarity (PCT Article 6).
2. The subject matter of Claim 9 lacks clarity. The back-reference to the preceding claims only makes sense for those claims containing aluminum hydrate; however, Claim 1 contains no aluminum hydrate.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 24 OCT 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-99005 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 07/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J13/00		
Anmelder SASOL GERMANY GMBH et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 16/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Jourdan, A Tel. Nr. +49 89 2399 8349 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-10 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-15 mit Telefax vom 10/10/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).
siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10,12-15
	Nein: Ansprüche	11
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	15
	Nein: Ansprüche	1-14
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

- I. Der Gegenstand der Ansprüche 14 und 15 geht über die Offenbarung in den ursprünglich eingereichten Unterlagen hinaus (Artikel 34(2)b) PCT). Soweit hier festgestellt werden konnte, enthält die ursprüngliche Offenbarung keinen Hinweis auf die Verwendung von Metalloxid bzw. Metallaquoxid- **Dispersionen** zur Herstellung von Beschichtungen oder Katalysatorträgern. Die ursprünglichen Ansprüche 16 und 17 setzen dafür die Metalloxide bzw. Metallaquoxide selbst ein.

Weiterhin ist der Gegenstand des Anspruchs 9 nicht durch die ursprüngliche Offenbarung gestützt. Die Verarbeitung von modifizierter Tonerdehydrat- **Dispersion** zu Formkörpern ist in den ursprünglichen Anmeldeunterlagen nicht enthalten.

V.

1. Der Gegenstand des Anspruchs 11 ist nicht neu (Artikel 33(2) PCT) und der Gegenstand der Ansprüche 1-10 und 12-13 ist nicht erfinderisch (Artikel 33(3) PCT) gegenüber dem Stand der Technik D1, D2, D3 und D4.
- 1.1 US-A-4 076 638 (D1) offenbart die Herstellung von Aluminiumoxid-Dispersionen mit einem Aluminiumgehalt von 15 bis 25 Gew% durch Umsetzung von Aluminiumoxid mit einer Mischung von öllöslichen Sulfonsäuren und Carboxylsäuren. Das Aluminiumoxid wird durch das gleiche Verfahren wie in der vorliegenden Anmeldung hergestellt. Die Kristallitgröße beträgt 6 bis 11 nm. Die Partikelgröße als Siebfraktion ist zu 80% kleiner als 45 µm. Eine Partikelgröße, gemessen mit PCS in Dispersion, wird nicht offenbart. Aufgrund der gleichen Herstellung und der gleichen Kristallitgröße kann jedoch als implizit angesehen werden, dass das Aluminiumoxid in Dispersion die gleiche Partikelgröße haben wird. In Beispiel 5 wird die Aluminiumoxid-Dispersion ausschließlich unter Verwendung von Dodecylphenylsulfonsäure in Anwesenheit von Xylol hergestellt. (Siehe D1: Spalte 2, Zeile 23 bis Spalte 3, Zeile 26, Beispiel 5, Ansprüche 1-2, 10-11)

Der Gegenstand der Ansprüche 1,2,4-6,8 unterscheidet sich daher von D1 darin, dass eine Trocknung und (Re)dispergierung in organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird während in D1 nur das Lösungsmittel verdampft und nicht-dispergierter Feststoff durch Zentrifugieren entfernt wird. In Anbetracht der

Tatsache, dass für das Trocknen und Dispergieren keine Vorteile erkennbar sind und da dies übliche Verfahrensschritte sind, können diese unterscheidenden Merkmale keine erfinderische Tätigkeit begründen.

Der Gegenstand des Anspruchs 11 wird weiterhin durch die Offenbarung von D1 neuheitsschädlich vorweggenommen. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass die zusätzlichen Schritte Trocknen und (Re)dispergieren die Eigenschaften der Metalloxiddispersion an sich verändern.

- 1.2 US-A-4 123 231 (D2) offenbart Aluminiumoxid-Dispersionen mit einem Aluminiumgehalt von mehr als 20%. Das Ausgangsaluminiumoxid wird nach dem gleichen Verfahren hergestellt wie das in vorliegenden Anmeldung. Die Partikelgröße als Siebfraktion ist zu 80% kleiner als 45 µm. Eine Partikelgröße, gemessen mit PCS in Dispersion, wird nicht offenbart. Aufgrund der gleichen Herstellung und der gleichen Kristallitgröße kann jedoch als implizit angesehen werden, dass das Aluminiumoxid in Dispersion die gleiche Partikelgröße haben wird. Die Kristallitgröße, gemessen über den 021 Reflex, wird ebenfalls nicht offenbart, jedoch wird eine Dispersion von 4,8 nm angegeben. Aufgrund der gleichen Herstellung können diese Parameter jedoch als implizit angesehen werden. Die Dispersion wird durch Umsetzung dieses Aluminiumoxidpulvers mit einer öllöslichen Sulfonsäure, wie z.B. Dodecylphenylsulfonsäure, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel in Gegenwart einer wässrigen Mineralsäure hergestellt. Das Wasser wird durch Distillation entfernt. (Siehe D2: Spalte 3, Zeilen 4-12, Zeilen 32-58, Beispiele, Ansprüche 1-4,10)

Der Gegenstand der Ansprüche 1,2,4-6,8 unterscheidet sich daher von D2 darin, dass eine Trocknung und (Re)dispergierung in organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird während in D2 nur das Wasser durch Kodistillation mit dem aromatischen Lösungsmittel und anschließender Phasentrennung entfernt wird. In Anbetracht der Tatsache, dass für das Trocknen und Dispergieren keine Vorteile erkennbar sind und da dies übliche Verfahrensschritte sind, können diese unterscheidenden Merkmale keine erfinderische Tätigkeit begründen.

Der Gegenstand des Anspruchs 11 wird weiterhin durch die Offenbarung von D2

neuheitsschädlich vorweggenommen. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass die zusätzlichen Schritte Trocknen und (Re)dispergieren die Eigenschaften der Metalloxiddispersion an sich verändern.

- 1.3 US-A-3 867 296 (D3) offenbart die Herstellung von Aluminiumoxid-Dispersion mit einem Aluminiumgehalt von wenigstens 5 Gewichtsprozent. Das Ausgangsaluminiumoxid wird durch das gleiche Verfahren wie in der vorliegenden Anmeldung hergestellt. Die Kristallitgröße beträgt 6 bis 11 nm. Die Partikelgröße als Siebfraktion ist zu 80% kleiner als 45 µm. Eine Partikelgröße, gemessen mit PCS in Dispersion, wird nicht offenbart. Jedoch wird in Beispiel II die Partikelgröße, bestimmt mittels Elektronenmikroskopie, als kleiner 100 nm, in der Mehrheit sogar kleiner 10 nm, offenbart. Aufgrund der gleichen Herstellung, der gleichen Kristallitgröße und einer gleichen Partikelgröße in Dispersion gemessen mit EM kann jedoch als implizit angesehen werden, dass das Aluminiumoxid in Dispersion gemessen mit PCS die gleiche Partikelgröße wie beansprucht haben wird. Zur Herstellung der Dispersion wird das Aluminiumoxid mit öllöslicher Sulfonsäure, einer Carboxylsäure mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen, einem ölartigen Träger und einem verdampfbarem Kohlenwasserstofflösungsmittel vermischt, danach wird das Lösungsmittel verdampft. (Siehe D3: Anspruch 1, Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 56, Spalte 4, Zeile 46 bis Spalte 5, Zeile 3, Beispiel 2)

Der Gegenstand der Ansprüche 1,2,4-6,8 unterscheidet sich daher von D3 darin, dass eine Trocknung und (Re)dispergierung in organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird während in D3 das Dispergiermittel zugegeben und das Wasser und das Lösungsmittel abdestilliert oder durch Strippen entfernt werden. In Anbetracht der Tatsache, dass für das Trocknen und Dispergieren keine Vorteile erkennbar sind und da dies übliche Verfahrensschritte sind, können diese unterscheidenden Merkmale keine erfinderische Tätigkeit begründen.

Der Gegenstand des Anspruchs 11 wird weiterhin durch die Offenbarung von D3 neuheitsschädlich vorweggenommen. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass die zusätzlichen Schritte Trocknen und (Re)dispergieren die Eigenschaften der Metalloxiddispersion an sich verändern.

- 1.4 EP-A-0 736 491 (D4) offenbart die Umsetzung von einer wäßrigen Lösung von Böhmit mit einer Sulfonsäure. Als Sulfonsäure wird u.a. p-Toluolsulfonsäure genannt. Die Kristallitdicke senkrecht zur 010-Fläche beträgt 8,1 nm. Die Partikelgröße ist höchstens 300, bevorzugt höchstens 200 nm. Das entstehende wäßrige Aluminiumoxidsol kann mit Verbindungen wie PVA oder Hydroxycellulose versetzt werden, um eine Beschichtung für Kunststofffilme oder Papier aufzutragen. (Siehe D4: Ansprüche 1,6,8, Seite 2, Zeilen 36-45, Zeilen 53-54, Seite 3, Zeilen 7-9, Zeilen 15-17, Zeilen 42-46, Zeilen 53-55, Seite 4, Zeilen 3-5, Beispiel 5, Seite 6, Zeilen 26-30).

D4 unterscheidet sich daher vom beanspruchten Verfahren darin, dass das wäßrige Aluminiumoxidsol nicht getrocknet und anschließend in einem organischen Lösungsmittel dispergiert wird. Dieser Unterschied findet sich auch in der beanspruchten Metalloxiddispersion wieder. Angesichts der Offenbarung von D2 ist dem Fachmann aber geläufig, das mit sulfonsäuremodifizierte Aluminiumoxide sowohl in wäßriger als auch in organischer Dispersion gehalten werden können. Daher ist auch gegenüber D4 für den Gegenstand der Ansprüche 1-3,5-6,8,11-12 und 14 keine erfinderische Tätigkeit erkennbar.

- 1.5 Die abhängigen Ansprüche 7, 9-10 und 13 scheinen ebenfalls keine Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs auf den sie rückbezogen sind, zu einem erfinderischen Gegenstand führen.
2. Da der vorliegende Stand der Technik keinen Anhaltspunkt enthält sulfonsäuremodifizierte Aluminiumoxide für die Herstellung von Katalysatorträgern einzusetzen ist für eine derartige Verwendung die erfinderische Tätigkeit anzuerkennen.

VIII.

1. Der Ausdruck "Verdünnungs-/ Lösungsmittel" ist vage und unbestimmt. Daher ist der Schutzbereich des Anspruchs 1 nicht klar definiert. Zudem ist Wasser eines der weit verbreitesten Verdünnungs-/Lösungsmittel und ein innerer Widerspruch

entsteht, wenn die Alternative zwischen der Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums oder der Abwesenheit von Verdünnungs-/Lösungsmittel gestellt wird. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher nicht klar (Artikel 6 PCT).

2. Der Gegenstand des Anspruchs 9 ist nicht klar. Der Rückbezug auf die vorhergehenden Ansprüche macht nur für die Ansprüche einen Sinn, die Tonerdehydrat beinhalten. Anspruch 1 jedoch enthält keine Tonerdehydrat.

D-99005 ECT

10.01.01

Neugefasste Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten in organischen Lösungsmitteln
5 dispergierten Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden gekennzeichnet durch folgende Schritte
- (I) durch Umsetzung
- (A) eines oder mehrerer Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße
10 von 4 bis 100 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße 5 bis 500 nm, bestimmt mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie in Dispersion, mit
- (B) einer oder mehreren organischen Sulfonsäuren, wobei
- (i) die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- alkyl-benzolsulfonsäure
15 ist, worin der/die Alkylreste C1- bis C6- Alkylreste sind und die Komponente (A), berechnet als Metalloxid, und die Komponente (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 70 : 30 eingesetzt werden, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wässrigen Mediums oder in Abwesenheit eines Verdünnungs- / Lösungsmittels erfolgt, oder
- (ii) die organische Sulfonsäure zumindest 14 Kohlenstoffatome aufweist und zu-
20 mindest einen aromatischen Ring aufweist und die Komponente (A), berechnet als Metalloxid, und die Komponente (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 80 : 20 eingesetzt werden, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines organischen aprotischen oder protischen Lösungsmittels erfolgt;
- (II) Trocknen der modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide und
25 (III) Dispergieren in organischen Lösungsmitteln um Dispersionen zu erhalten.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalloxide
30 bzw. Metallaquoxide Metalloxide bzw. Metallaquoxide enthaltend Aluminium, vorzugsweise Tonerden, Tonerdehydrate, insbesondere böhmische oder pseudoböhmische Tonerden, Aluminiumsilikat bzw. Si/Al- Mischoxide, eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Sulfonsäure Toluolsulfonsäure, vorzugsweise p-
35 Toluolsulfonsäure, ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure eine organische Verbindung des Typs $R-SO_3H$ ist, worin R ein alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen ist.

5

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide bzw. Metallaquoxide und die organische Sulfonsäure bei einer Temperatur von 0 bis 140 °C, vorzugsweise bei 0 bis kleiner 90 °C, in Kontakt gebracht werden.

10

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit der organischen Sulfonsäure für 30 s bis 7 Tage, vorzugsweise 30 bis 90 min, und vorzugsweise unter Rühren in Kontakt gebracht werden.

15

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration, Kontaktrocknung oder Trommeltrocknung getrocknet werden.

20

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten Metalloxide / Metallaquoxide in organischen Lösungsmitteln als Dispersionen mit Feststoffgehalten von 10 bis 35 Gew.%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.%, dispergierbar sind.

25

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Tonderdehydrat durch Extrusion, Tablettierung oder Kugeltropfverfahren zu Formkörpern, verarbeitet wird.

30

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide bzw. Metallaquoxide in einem organische Lösungsmittel aufgenommen werden und dieses Lösungsmittel gegen ein zweites Lösungsmittel ausgetauscht wird.

35

11. Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion herstellbar unter Verwendung eines Dispergiermediums und einem Metalloxid bzw. Metallaquoxid hergestellt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dispergiermedium

- 5
- ein nicht-protisches, polare, organische Lösungsmittel;
 - ein protisches, polares organisches Lösungsmittel mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen und / oder
 - ein apolares organisches Lösungsmittel ist.

10 12. Metalloxid- bzw. Metallaquoxid- Dispersion gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion einen Zusatz zumindest einer organischen polymeren / oligomeren Verbindung als Viskositätsstellmittel, vorzugsweise Cellulose, ein Cellulose-Derivat, ein Polyacrylat oder einem Polyvinylalkohol, enthält.

15 13. Metalloxide bzw. Metallaquoxide – Dispersion gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel eine lösungsmittel-basierte Farbe oder Lack oder ein nicht-wasserlöslicher Kunststoff ist.

20 14. Verwendung der Metalloxide bzw. Metallaquoxide – Dispersion gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Beschichtungen, vorzugsweise von transparenten Beschichtungen, auf Folien, Metallen/Metalloxiden, Glas, PVC und anderen Kunststoffen.

25 15. Verwendung der Metalloxide bzw. Metallaquoxide – Dispersion gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Katalysatorträgern.

30

35

GB/D9000_PCT011

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
ACTING AS RECEIVING OFFICE FOR THE PCT

In re Application of:	§	Attorney Docket No.: Muller-40
Frank Michael Bohnen, Katja Siepen,	§	
Karen Reitz, and Paul K. Hurlburt	§	
Int'l. Appln. No.:	§	
PCT/DE00/02163	§	
Int'l. Filing Date:	§	
6 July 2000	§	
Priority Date:	§	
7 July 1999	§	
U.S. Serial No.:	§	
10/030,066	§	
U.S. Filing Date:	§	
01/03/02	§	
For: <i>Method for Producing Metal Oxides</i>	§	
<i>Dispersibles in Organic Solvents</i>	§	
[as amended]		

TRANSMITTAL LETTER

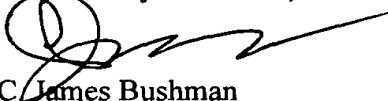
Box PCT
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Attn.: DO/EO/US

Sir:

Enclosed for filing in the captioned application is the English translation of the International Preliminary Examination Report. The Commissioner is authorized to charge any fees that may be due or credit any overpayment in connection with this application to Deposit Account No. 02-4345. This authorization is provided in duplicate.

Respectfully submitted,


C. James Bushman
Reg. No. 24,810

Date: 3/21/02
Browning Bushman P.C.
5718 Westheimer, Suite 1800
Houston, TX 77057-5771
Tel.: (713) 266-5593
Fax: (713) 266-5169

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

I, Cathy Hayes, hereby certify that this correspondence and all referenced enclosures are being deposited by me with the U.S. Postal Service as Express Mail with Receipt No. EL715549380US in an envelope addressed to: Box PCT, Commissioner for Patents, Washington, DC 20231, on March 21, 2002.

By: 

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-99005 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 02163	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 07/07/1999
Anmelder RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL . . .		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 00/02163

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 076 638 A (REDMORE DEREK ET AL) 28. Februar 1978 (1978-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 33 -Spalte 3, Zeile 26; Beispiele 1-13	1,2,4-8, 11
X	US 4 123 231 A (GUTHRIE DAVID B ET AL) 31. Oktober 1978 (1978-10-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 23 -Spalte 1, Zeile 36; Beispiele 1-5	1,2,4-8, 11
A	US 3 867 296 A (HUNT MACK W) 18. Februar 1975 (1975-02-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-17
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willsher, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 736 491 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) Beispiel 5 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

DE 00/02163

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4076638	A	28-02-1978	NONE	
US 4123231	A	31-10-1978	NONE	
US 3867296	A	18-02-1975	CA 980330 A	23-12-1975
			BE 836019 A	16-03-1976
			DE 2257342 A	20-09-1973
			FR 2173980 A	12-10-1973
			GB 1426092 A	25-02-1976
			JP 1213336 C	27-06-1984
			JP 48099081 A	15-12-1973
			JP 58037853 B	19-08-1983
EP 0736491	A	09-10-1996	DE 69600536 D	24-09-1998
			DE 69600536 T	22-04-1999
			JP 8333115 A	17-12-1996
			US 6093483 A	25-07-2000
			US 5928127 A	27-07-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/DE 00/02163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 076 638 A (REDMORE DEREK ET AL) 28 February 1978 (1978-02-28) cited in the application column 2, line 33 - column 3, line 26; examples 1-13	1,2,4-8, 11
X	US 4 123 231 A (GUTHRIE DAVID B ET AL) 31 October 1978 (1978-10-31) cited in the application column 1, line 23 - column 1, line 36; examples 1-5	1,2,4-8, 11
A	US 3 867 296 A (HUNT MACK W) 18 February 1975 (1975-02-18) cited in the application claim 1; examples 1-3	1-17
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document (member of the same patent family)

Date of the actual completion of the international search

25 October 2000

Date of mailing of the international search report

02/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentamt 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-6040, Tx: 81 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Willsher, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. or Application No
PCT/DE 00/02163

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 736 491 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9 October 1996 (1996-10-09) example 5	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventor and Application No

PCT/DE 00/02163



Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4076638 A	28-02-1978	NONE	
US 4123231 A	31-10-1978	NONE	
US 3867206 A	18-02-1975	CA 980330 A	23-12-1975
		BE 836019 A	16-03-1976
		DE 2257342 A	20-09-1973
		FR 2173980 A	12-10-1973
		GB 1426092 A	25-02-1976
		JP 1213336 C	27-06-1984
		JP 48099081 A	15-12-1973
		JP 58037853 B	19-08-1983
EP 0736491 A	09-10-1996	DE 69600536 D	24-09-1998
		DE 69600536 T	22-04-1999
		JP 8333115 A	17-12-1996
		US 6093483 A	25-07-2000
		US 5928127 A	27-07-1999

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-99005 PCT		WEITERES VORGEHEN		siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 07/07/1999		
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J13/00				
Anmelder SASOL GERMANY GMBH et al.				
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit von dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.</p>				
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 				
Datum der Einreichung des Antrags 16/12/2000		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.10.2001		
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80299 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Bevollmächtigter Beauftragter Jourdan, A Tel. Nr. +49 89 2399 8349 		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17));
Beschreibung, Seiten:

1-10 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-15 mit Telefax vom 10/10/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**Internationales Aktenzeichen **PCT/DE00/02163**

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).
siehe Beiblatt*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10, 12-15
	Nein: Ansprüche	11
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	15
	Nein: Ansprüche	1-14
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt****VIII. Bestimmte Bemerkungen zur Internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

- I. Der Gegenstand der Ansprüche 14 und 15 geht über die Offenbarung in den ursprünglich eingereichten Unterlagen hinaus (Artikel 34(2)b) PCT). Soweit hier festgestellt werden konnte, enthält die ursprüngliche Offenbarung keinen Hinweis auf die Verwendung von Metalloxid bzw. Metallaquoxid- **Dispersionen** zur Herstellung von Beschichtungen oder Katalysatorträgern. Die ursprünglichen Ansprüche 16 und 17 setzen dafür die Metalloxide bzw. Metallaquoxide selbst ein.

Weiterhin ist der Gegenstand des Anspruchs 9 nicht durch die ursprüngliche Offenbarung gestützt. Die Verarbeitung von modifizierter Tonerdehydrat- **Dispersion** zu Formkörpern ist in den ursprünglichen Anmeldeunterlagen nicht enthalten.

V.

1. Der Gegenstand des Anspruchs 11 ist nicht neu (Artikel 33(2) PCT) und der Gegenstand der Ansprüche 1-10 und 12-13 ist nicht erfindarisch (Artikel 33(3) PCT) gegenüber dem Stand der Technik D1, D2, D3 und D4.

- 1.1 US-A-4 076 638 (D1) offenbart die Herstellung von Aluminiumoxid-Dispersionen mit einem Aluminiumgehalt von 15 bis 25 Gew% durch Umsetzung von Aluminiumoxid mit einer Mischung von öllöslichen Sulfonsäuren und Carboxylsäuren. Das Aluminiumoxid wird durch das gleiche Verfahren wie in der vorliegenden Anmeldung hergestellt. Die Kristallitgröße beträgt 6 bis 11 nm. Die Partikelgröße als Siebfraktion ist zu 80% kleiner als 45 µm. Eine Partikelgröße, gemessen mit PCS in Dispersion, wird nicht offenbart. Aufgrund der gleichen Herstellung und der gleichen Kristallitgröße kann jedoch als implizit angesehen werden, dass das Aluminiumoxid in Dispersion die gleiche Partikelgröße haben wird. In Beispiel 5 wird die Aluminiumoxid-Dispersion ausschließlich unter Verwendung von Dodecylphenylsulfonsäure in Anwesenheit von Xylol hergestellt. (Siehe D1: Spalte 2, Zeile 23 bis Spalte 3, Zeile 26, Beispiel 5, Ansprüche 1-2, 10-11)

Der Gegenstand der Ansprüche 1,2,4-6,8 unterscheidet sich daher von D1 darin, dass eine Trocknung und (Re)dispergierung in organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird während in D1 nur das Lösungsmittel verdampft und nicht-dispergierter Feststoff durch Zentrifugieren entfernt wird. In Anbetracht der

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

Tatsache, dass für das Trocknen und Dispergieren keine Vorteile erkennbar sind und da dies übliche Verfahrensschritte sind, können diese unterscheidenden Merkmale keine erfinderische Tätigkeit begründen.

Der Gegenstand des Anspruchs 11 wird weiterhin durch die Offenbarung von D1 neuheitsschädlich vorweggenommen. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass die zusätzlichen Schritte Trocknen und (Re)dispergieren die Eigenschaften der Metalloxiddispersion an sich verändern.

- 1.2 US-A-4 123 231 (D2) offenbart Aluminiumoxid-Dispersionen mit einem Aluminiumgehalt von mehr als 20%. Das Ausgangsaluminiumoxid wird nach dem gleichen Verfahren hergestellt wie das in vorliegenden Anmeldung. Die Partikelgröße als Siebfraktion ist zu 80% kleiner als 45 µm. Eine Partikelgröße, gemessen mit PCS in Dispersion, wird nicht offenbart. Aufgrund der gleichen Herstellung und der gleichen Kristallitgröße kann jedoch als implizit angesehen werden, dass das Aluminiumoxid in Dispersion die gleiche Partikelgröße haben wird. Die Kristallitgröße, gemessen über den 021 Reflex, wird ebenfalls nicht offenbart, jedoch wird eine Dispersion von 4,8 nm angegeben. Aufgrund der gleichen Herstellung können diese Parameter jedoch als implizit angesehen werden. Die Dispersion wird durch Umsetzung dieses Aluminiumoxidpulvers mit einer öllöslichen Sulfonsäure, wie z.B. Dodecylphenylsulfonsäure, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel in Gegenwart einer wäßrigen Mineralsäure hergestellt. Das Wasser wird durch Destillation entfernt. (Siehe D2: Spalte 3, Zeilen 4-12, Zeilen 32-58, Beispiele, Ansprüche 1-4,10)

Der Gegenstand der Ansprüche 1,2,4-6,8 unterscheidet sich daher von D2 darin, dass eine Trocknung und (Re)dispergierung in organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird während in D2 nur das Wasser durch Kodistillation mit dem aromatischen Lösungsmittel und anschließender Phasentrennung entfernt wird. In Anbetracht der Tatsache, dass für das Trocknen und Dispergieren keine Vorteile erkennbar sind und da dies übliche Verfahrensschritte sind, können diese unterscheidenden Merkmale keine erfinderische Tätigkeit begründen.

Der Gegenstand des Anspruchs 11 wird weiterhin durch die Offenbarung von D2

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIHLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

neueheitsschädlich vorweggenommen. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass die zusätzlichen Schritte Trocknen und (Re)dispergieren die Eigenschaften der Metalloxiddispersion an sich verändern.

- 1.3 US-A-4 867 296 (D3) offenbart die Herstellung von Aluminiumoxid-Dispersion mit einem Aluminiumgehalt von wenigstens 5 Gewichtsprozent. Das Ausgangsaluminiumoxid wird durch das gleiche Verfahren wie in der vorliegenden Anmeldung hergestellt. Die Kristallitgröße beträgt 6 bis 11 nm. Die Partikelgröße als Siebfraction ist zu 80% kleiner als 45 µm. Eine Partikelgröße, gemessen mit PCS in Dispersion, wird nicht offenbart. Jedoch wird in Beispiel II die Partikelgröße, bestimmt mittels Elektronenmikroskopie, als kleiner 100 nm, in der Mehrheit sogar kleiner 10 nm, offenbart. Aufgrund der gleichen Herstellung, der gleichen Kristallitgröße und einer gleichen Partikelgröße in Dispersion gemessen mit EM kann jedoch als implizit angesehen werden, dass das Aluminiumoxid in Dispersion gemessen mit PCS die gleiche Partikelgröße wie beansprucht haben wird. Zur Herstellung der Dispersion wird das Aluminiumoxid mit öllöslicher Sulfonsäure, einer Carboxylsäure mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen, einem ölartigen Träger und einem verdampfbaaren Kohlenwasserstofflösungsmittel vermischt, danach wird das Lösungsmittel verdampft. (Siehe D3: Anspruch 1, Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 56, Spalte 4, Zeile 46 bis Spalte 5, Zeile 3, Beispiel 2)

Der Gegenstand der Ansprüche 1,2,4-6,8 unterscheidet sich daher von D3 darin, dass eine Trocknung und (Re)dispergierung in organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird während in D3 das Dispergiermittel zugegeben und das Wasser und das Lösungsmittel abdestilliert oder durch Strippen entfernt werden. In Anbetracht der Tatsache, dass für das Trocknen und Dispergieren keine Vorteile erkennbar sind und da dies übliche Verfahrensschritte sind, können diese unterscheidenden Merkmale keine erfinderische Tätigkeit begründen.

Der Gegenstand des Anspruchs 11 wird weiterhin durch die Offenbarung von D3 neueheitsschädlich vorweggenommen. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass die zusätzlichen Schritte Trocknen und (Re)dispergieren die Eigenschaften der Metalloxiddispersion an sich verändern.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

- 1.4 EP-A(0) 736 491 (D4) offenbart die Umsetzung von einer wäßrigen Lösung von Böhmit mit einer Sulfonsäure. Als Sulfonsäure wird u.a. p-Toluolsulfonsäure genannt. Die Kristallitdicke senkrecht zur 010-Fläche beträgt 8,1 nm. Die Partikelgröße ist höchstens 300, bevorzugt höchstens 200 nm. Das entstehende wäßrige Aluminiumoxidsol kann mit Verbindungen wie PVA, oder Hydroxycellulose versetzt werden, um eine Beschichtung für Kunststofffilme oder Papier aufzutragen. (Siehe D4: Ansprüche 1,6,8, Seite 2, Zeilen 33-45, Zeilen 53-54, Seite 3, Zeilen 7-9, Zeilen 15-17, Zeilen 42-46, Zeilen 53-55, Seite 4, Zeilen 3-5, Beispiel 5, Seite 6, Zeilen 26-30).

D4 unterscheidet sich daher vom beanspruchten Verfahren darin, dass das wäßrige Aluminiumoxidsol nicht getrocknet und anschließend in einem organischen Lösungsmittel dispergiert wird. Dieser Unterschied findet sich auch in der beanspruchten Metalloxyddispersion wieder. Angesichts der Offenbarung von D2 ist dem Fachmann aber geläufig, dass mit sulfonsäuremodifizierte Aluminiumoxide sowohl in wäßriger als auch in organischer Dispersion gehalten werden können. Daher ist auch gegenüber D4 für den Gegenstand der Ansprüche 1-3,5-6,8,11-12 und 14 keine erfinderische Tätigkeit erkennbar.

- 1.5 Die abhängigen Ansprüche 7, 9-10 und 13 scheinen ebenfalls keine Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs auf den sie rückbezogen sind, zu einem erfinderischen Gegenstand führen.
2. Da der vorliegende Stand der Technik keinen Anhaltspunkt enthält sulfonsäuremodifizierte Aluminiumoxide für die Herstellung von Katalysatorträgern einzusetzen ist für eine derartige Verwendung die erfinderische Tätigkeit anzuerkennen.

VIII.

1. Der Ausdruck "Verdünnungs-/ Lösungsmittel" ist vage und unbestimmt. Daher ist der Schutzber ich des Anspruchs 1 nicht klar definiert. Zudem ist Wasser eines der weit verbreitetsten Verdünnungs-/Lösungsmittel und ein innerer Widerspruch

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02163

entsteht, wenn die Alternative zwischen der Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums oder der Abwesenheit von Verdünnungs-/Lösungsmittel gestellt wird. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher nicht klar (Artikel 6 PCT).

2. Der Gegenstand des Anspruchs 9 ist nicht klar. Der Rückbezug auf die vorhergehenden Ansprüche macht nur für die Ansprüche einen Sinn, die Tonerdehydrat beinhalten. Anspruch 1 jedoch enthält keine Tonerdehydrat.

10-10-2001 MI 18:14

MSG IN BUCHHOLZ

FAX: +49 4181 299829

DE000216

D-99005 ECT

10.01.01

Neugefaasste Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten in organischen Lösungsmitteln dispergierten Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden gekennzeichnet durch folgende Schritte
- (I) durch Umsetzung
- (A) eines oder mehrerer Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße von 4 bis 100 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße 5 bis 500 nm, bestimmt mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie in Dispersion, mit
- (B) einer oder mehreren organischen Sulfonsäuren, wobei
- (i) die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- alkyl-benzolsulfonsäure ist, worin der/die Alkylreste C1- bis C6- Alkylreste sind und die Komponente (A), berechnet als Metalloxid, und die Komponente (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 70 : 30 eingesetzt werden, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wässrigen Mediums oder in Abwesenheit eines Verdünnungs- / Lösungsmittels erfolgt, oder
- (ii) die organische Sulfonsäure zumindest 14 Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist und die Komponente (A), berechnet als Metalloxid, und die Komponente (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 80 : 20 eingesetzt werden, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines organischen aprotischen oder protischen Lösungsmittels erfolgt;
- (II) Trocknen der modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide und
- (III) Dispergieren in organischen Lösungsmitteln um Dispersionen zu erhalten.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalloxide bzw. Metallaquoxide Metalloxide bzw. Metallaquoxide enthaltend Aluminium, vorzugsweise Tonerden, Tonerdehydrate, insbesondere böhmitische oder pseudoböhmitische Tonerden, Aluminiumsilikat bzw. Si/Al- Mischoxide, eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Sulfonsäure Toluolsulfonsäure, vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure, ist.

10-10-2001 18:14

IN BUCHHOLZ

FAX: +49 4181 299829

DE000216:

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure eine organische Verbindung des Typs $R-SO_3H$ ist, worin R ein alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen ist.

5

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide bzw. Metallaquoxide und die organische Sulfonsäure bei einer Temperatur von 0 bis 140 °C, vorzugsweise bei 0 bis kleiner 90 °C, in Kontakt gebracht werden.

10

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit der organischen Sulfonsäure für 30 s bis 7 Tage, vorzugsweise 30 bis 90 min, und vorzugsweise unter Rühren in Kontakt gebracht werden.

15

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration, Kontakttrocknung oder Trommeltrocknung getrocknet werden.

20

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten Metalloxide / Metallaquoxide in organischen Lösungsmitteln als Dispersionen mit Feststoffgehalten von 10 bis 35 Gew.%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.%, dispergierbar sind.

25

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Tonerdehydrat durch Extrusion, Tablettierung oder Kugeltropfverfahren zu Formkörpern, verarbeitet wird.

30

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide bzw. Metallaquoxide in einem organische Lösungsmittel aufgenommen werden und dieses Lösungsmittel gegen ein zweites Lösungsmittel ausgetauscht wird.

35

10-10-2001 MI 18:14

IN BUCHHOLZ

F 9 4181 299829 DE0002163

11. Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion herstellbar unter Verwendung eines Dispergiemediums und einem Metalloxid bzw. Metallaquoxid hergestellt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dispergiemedium
- 5
- ein nicht-protisches, polares, organische Lösungsmittel;
 - ein protisches, polares organische Lösungsmittel mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen und / oder
 - ein unpolarer organische Lösungsmittel ist.
- 10
12. Metalloxid- bzw. Metallaquoxid- Dispersion gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion einen Zusatz zumindest einer organischen polymeren / oligomeren Verbindung als Viskositätsstellmittel, vorzugsweise Cellulose, ein Cellulose-Derivat, ein Polyacrylat oder einem Polyvinylalkohol, enthält.
- 15
13. Metalloxide bzw. Metallaquoxide - Dispersion gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiemittel eine lösungsmittel-basierte Farbe oder Lack oder ein nicht-wasserlöslicher Kunststoff ist.
- 20
14. Verwendung der Metalloxide bzw. Metallaquoxide - Dispersion gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Beschichtungen, vorzugsweise von transparenten Beschichtungen, auf Folien, Metallen/Metalloxiden, Glas, PVC und anderen Kunststoffen.
- 25
15. Verwendung der Metalloxide bzw. Metallaquoxide - Dispersion gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Katalysatorträgern.

30

35

02/08/0001 927011

REPLACES
ART 34 AMDT

Claims as f

- 12 -

Claims

1. A process for preparing modified metal oxides or
metal aquoxides that are dispersible in organic
solvents by reaction of
- (A) one or a plurality of metal oxide(s) or metal
aquoxide(s) having a crystallite size of 4 to
100 nm, determined by x-ray diffraction on the
021 reflex, and a particle size of less than
1,000 nm
- with
- (B) one or a plurality of organic sulfonic acid(s),
where
- (i) in case the reaction takes place in a
mainly aqueous medium or in the absence of
a diluent/solvent, the organic sulfonic
acid is a mono-, di-, or trialkylbenzene
sulfonic acid, wherein the alkyl resi-
due(s) are C₁ to C₆ alkyl residues, or
- (ii) in case the reaction takes place in the
presence of an organic aprotic solvent or
an organic protic solvent, the organic
sulfonic acid has at least 14 carbon atoms
and at least one aromatic ring,
- wherein the components (A), calculated as metal
oxide, and (B) are used at weight ratios from 98:2
to 70:30, preferably from 95:5 to 80:20.
2. The process of claim 1,
characterized in that as metal oxides or metal
aquoxides, there are employed such oxides containing
aluminum, preferably aluminas, alumina hydrates,
especially boehmitic or pseudoboehmitic aluminas,
aluminum silicate, or Si/Al mixed oxides.

Claims as fi

- 13 -

3. A process according to any one of the preceding claims,
5 characterized in that the organic sulfonic acid is toluenesulfonic acid, preferably p-toluenesulfonic acid.
4. A process according to claim 1 or 2,
10 characterized in that the organic sulfonic acid is an organic compound of the R-SO₃H type, in which R is an alkyl-substituted aromatic hydrocarbon residue with 16 to 24 carbon atoms.
- 15 5. A process according to any one of the preceding claims,
characterized in that the metal oxides or metal aquoxides and the organic sulfonic acid are brought into contact at temperatures from 0 to 140°C, preferably from 0 to less than 90°C.
20
6. A process according to any one of the preceding claims,
characterized in that the metal oxides or metal
25 aquoxides are brought into contact with the organic sulfonic acid for a period from 30 seconds to 7 days, preferably from 30 to 90 minutes, and preferably with stirring.
- 30 7. A process according to any one of the preceding claims,
characterized in that the modified metal oxides or metal aquoxides are dried by spray drying, freeze drying, microwave drying, drying in supercritical
35 solvents, filtration, contact drying, or rotary drum drying.

Claims as follows

- 14 -

8. A process according to any one of the preceding claims,
5 characterized in that the modified metal oxides/
metal aquoxides are dispersible in organic solvent
suspensions having a solids content of 10 to 35 wt%,
preferably 20 to 30 wt%.
- 10 9. A process according to any one of the preceding
claims,
characterized in that the modified alumina hydrate
is processed into molded articles by extrusion, pel-
leting, or spherical drop forming processes.
- 15 10. A process according to any one of the preceding
claims,
characterized in that the metal oxides or metal aqu-
oxides are taken up in an organic solvent and this
20 solvent is exchanged for another one.
11. Sulfonic acid-modified metal oxides or metal aqu-
oxides that can be prepared by any one of the pre-
ceding processes.
- 25 12. A metal oxide or metal aquoxide suspension contain-
ing the sulfonic acid-modified metal oxides/metal
aquoxides of claim 11 and, as a dispersant,
(I) aprotic polar organic solvents,
30 (II) protic, polar organic solvents having at
least two carbon atoms, or
(III) apolar organic solvents.

Claims as filed

- 15 -

13. The metal oxide or metal aquoxide suspension of claim 12,
5 characterized in that this suspension contains an additive of at least one organic viscosity-adjusting agent, preferably a polymeric/oligomeric compound, such as cellulose, a cellulose derivative, a polyacrylate, or a polyvinyl alcohol.
- 10 14. A process for preparing a metal oxide/metal aquoxide suspension according to claim 12 by dispersing a dispersant-free/solventless powdery sulfonic acid-modified metal oxide or metal aquoxide prepared
15 according to any one of claims 1 through 10 with use of a dispersant according to claim 12.
- 15 15. Use of the sulfonic acid-modified metal oxides or metal aquoxides of claim 11,
20 characterized in that the modified metal oxide/metal aquoxide is incorporated as a filler into solvent-based paints or lacquers or into water-insoluble plastics.
- 25 16. Use of the sulfonic acid-modified metal oxides or metal aquoxides of claim 11 for preparing coatings, preferably transparent coatings on films/foils, metals/metal oxides, glass, PVC, and other plastics.
- 30 17. Use of the sulfonic acid-modified metal oxides or metal aquoxides of claim 11 for the manufacture of catalyst supports.

WO 01/03814

PCT/DE00/02163

Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden

5 Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden und nach diesem Verfahren herstellbare mit organischen Sulfonsäuren modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide.

10 Aus der WO 95/12547 bzw. dem Deutschen Patent DE 43 37 643-C1 ist ein Verfahren zur Herstellung in Wasser dispergierbarer nanokristalliner Tonerdehydrate in Böhmit- bzw. Pseudoböhmitform bekannt. In Wasser dispergierbare Tonerdehydrate sind nach diesem Verfahren durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden bei 30 bis 110 °C und Zugabe einer Säure (monovalente anorganische oder organische Säuren sowie deren Anhydride) sowie nachfolgende hydrothermale Alterung zugänglich.

15 Diese Dispersionen eignen sich z. B. zur Beschichtung von Werkstoffen wie Glas, Metall oder Kunststoffen sowie für die Herstellung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit, phasenreiner Mischoxide oder nach Überführung in die α -Form für die Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln. Als Nachteil für bestimmte Anwendungen wie beispielsweise wetterfeste Beschichtungen im Außenbereich wirkt sich

20 die Wasserdispergierbarkeit der nicht in organischen Lösungsmittel dispergierbaren Tonerdehydrate aus. Für bestimmte Anwendungen sind Tonerden interessant, die in organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser dispergierbar sind.

25 Die nach einigen der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellten Tonerden sind in verdünnten Säuren und Wasser sowie teilweise in kurzkettigen Alkoholen wie Methanol und Ethanol dispergierbar, nicht jedoch in organischen nicht-protischen Lösungsmitteln.

30 Kolloidale Tonerdedispersionen in organischen Lösungsmitteln sind z.B. in der DE 41 16 522-C2 sowie von R. Naß und H. Schmidt ("Formation and properties of chelated aluminiumalkoxides" in H. Hausner, G. Messing, S. Hirano (Hrsg.) "Ceramic Powder processing", Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1969) beschrieben. Dort ist beschrieben, daß Tonerdehydrate, die durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer β -Diketon-

35 Verbindung hergestellt sind, in dem Lösungsmittel kolloidal vorliegen können. Allerdings sind die dort beschriebenen kolloidalen Lösungen nur in hoher Verdünnung in dem organischen Lösungsmitteln (meta-) stabil. Daß tatsächlich kolloidale Lö-

WO 01/03814

2

PCT/DE00/02163

sungen vorliegen ist experimentell nur für Isopropanol als Lösungsmittel nachgewiesen. Versuche haben gezeigt, daß nach dem Entfernen des Lösungsmittels, die nach diesem Verfahren hergestellten kolloidalen Partikel nicht mehr redispersiert werden können.

5

Aus der AU 200149 ist ein Verfahren zur Herstellung unterschiedlicher anorganischen Oxide und Hydroxide, die in Mineralölen dispergierbar sind, bekannt. Hierzu werden anorganische Oxide bzw. Hydroxide in Gegenwart eines Mineralöls als Trägerflüssigkeit und eines Tensides in einer Kugelmühle einem Mahlprozeß ausgesetzt. Als Tenside werden unter anderem organische Sulfonsäuren genannt. Die Tenside werden der Zusammensetzung zu 0,5 bis 3,0 Gew.% zugesetzt.

10

In der US 3,018,172 ist ein Verfahren zur Herstellung von in apolaren höhermolekularen organischen Lösungsmitteln wie Mineralölen dispergierbaren Aluminiumhydroxiden beschrieben. Nach diesem Verfahren werden in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel eingebrachte Aluminiumalkoxide zur Hydrolyse mit einer organischen Sulfonsäure, wie z.B. Postdodecylbenzolsulfonsäure, in einer viskosen organischen Trägerflüssigkeit zusammengebracht. Das flüchtige organische Lösungsmittel wird nach der Hydrolyse entfernt und es verbleibt ein in der viskosen organischen Trägerflüssigkeit, wie Xylol, dispergiertes Aluminiumhydroxid.

15

20

Ein ähnliches Verfahren beschreibt die US 3,867,296. Hier werden Tonerdehydrate in einem flüchtigen organischen Medium mit einer höher-molekularen organischen Sulfonsäure in einer viskosen organischen Trägerflüssigkeit versetzt.

25

Die US 4,076,638 und US 4,123,231 beschreiben Varianten dieses Verfahrens. Nach der US 4,076,638 wird parallel eine Carbonsäure eingesetzt und auf die viskose organische Trägerflüssigkeit verzichtet. Nach der US 4,123,231 wird neben der organischen Sulfonsäure eine wäßrige Mineralsäure eingesetzt.

30

Den in den oben bezeichneten U.S.-Patenten beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß erhebliche Mengen an organischen Sulfonsäuren, bezogen auf die Menge an Tonerdehydrat, eingesetzt werden müssen. Weiterhin sind organische Lösungsmittel bei der Herstellung der dispergierbaren Tonerden erforderlich.

35

Gemäß der AU 200149 werden die mineralischen Oxide in hochviskosen Mineralölen mit hohen Feststoffgehalten aufgenommen und sodann in hoher Verdünnung

WO 01/03824

3

PCT/DE00/02163

mit geringen Feststoffgehalten in Benzinen dispergiert. Echte kolloidale Lösungen liegen jedoch nicht vor.

Die nach den oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte lassen sich nach Trocknung in organischen Lösungsmittel nicht mehr dispergieren. Aufgabe der Erfindung ist es, dispergierbare Metalloxide / Metallaquoxide bzw. ein Verfahren zur Herstellung derselben bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und z.B. auf den Einsatz organischen Lösungsmittel bei der Herstellung verzichtet. Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden, insbesondere Tonerdehydraten, die in aprotischen oder protischen organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind. Diese sind erhältlich als Umsetzungsprodukte:

(A) eines oder mehrerer Metalloxide / Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße von 4 bis 100 nm, vorzugsweise 6 bis 20 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße von kleiner 1000 nm, vorzugsweise 5 bis 500 nm, besonders bevorzugt 20 bis 100 nm - bestimmt mit Hilfe der Photokorrelationsspektroskopie (PCS), z.B. während des Herstellungsprozesses in Dispersion vor der Trocknung -

(B) mit einer oder mehreren organischen Sulfonsäuren, wobei

(i) soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums oder in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels erfolgt, die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- Alkyl-Benzolsulfonsäure ist, worin der / die Alkylreste C1- bis C6-, vorzugsweise C1- bis C4-, Alkylreste sind, bevorzugt sind Mono-C1-alkyl-benzolsulfonsäuren oder Mono-C3-alkyl-benzolsulfonsäuren, oder

(ii) soweit die Umsetzung in Gegenwart eines organischen aprotischen oder organischen protischen Lösungsmittels erfolgt: die organische Sulfonsäure zumindest 14, vorzugsweise zumindest 16, Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist,

wobei die Komponenten (A), berechnet als Metalloxid, und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 70 : 30, vorzugsweise 95 : 5 bis 80 : 20 eingesetzt werden.

Als protisches organisches Lösungsmittel gemäß (ii) sind z.B. Alkohole, vorzugsweise C2- bis C4- Alkohole, geeignet, als aprotisches Lösungsmittel gemäß (ii) z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

WO 01/03824

4

PCT/DE00/02163

Soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums erfolgt, ist die organische Sulfonsäure vorzugsweise im weitgehend wäßrigen Medium löslich.

5 Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfindungsgemäß als Dispergiermedium eingesetzten Lösungsmittel sind:

- (I) nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel ;
- (II) protische, polare organische Lösungsmittel mit zumindest 2 Kohlenstoff-
10 Atomen oder¹²
- (III) apolare organische Lösungsmittel .

Geeignete nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel (I) sind Ketone, Ether und Ester wie Aceton, Tetrahydrofuran (THF), Methylethylketon, Polyolester und
15 1,6-Hexandioldiacrylat aber auch Dimethylsulfoxid (DMSO).

Geeignete protische, polare, organische, ggf. höhermolekulare, Lösungsmittel (II) mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen sind Lösungsmittel wie Alkohole, Polyether (mit zumindest einer freien Hydroxygruppe), Hydroxyalkylester und Hydroxyalkyl-
20 ketone oder auch Carbonsäuren. Exemplarisch für die Alkohole seien genannt z.B. Ethylenglycol, C2- bis C8- Mono- oder Dihydroxyalkohole wie Propanole, Butanole, Pentanole und Hexanole.

Geeignete apolare organische Lösungsmittel (III) sind Lösungsmittel wie Toluol und
25 Chlorbenzol.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen dispergierbaren Metalloxide bzw. Metallaquoxide sind Pulver, die mit einem Feststoffgehalt von bis zu 35 Gew.% in den oben bezeichneten Lösungsmitteln dispergiert werden können. Die
30 Partikelgröße der dispergierten Tonerdehydrate beträgt vorzugsweise von 20 bis 1000 nm, bestimmt mit Hilfe der Photokorrelationspektroskopie (PCS).

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Metalloxide bzw. Metallaquoxide, insbesondere amorphe bzw. nanokristalline Tonerdehydrate, der Kristallitgröße bis 100 nm (gemessen am 021-Reflex), die eine Korngröße zwischen 0,2 µm und 90 µm (bei einer Partikelgröße von 20 bis 1000 nm in Dispersion) aufweisen, mit 0,2 bis 2g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat je g Tonerde bzw. Metalloxid oder Metallaquoxide, jeweils berechnet als Metalloxid, bei Temperaturen

WO 01/03814

5

PCT/DE00/02163

zwischen 0 und 140°C zwischen 30 und 180 min gerührt und durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration oder Trommel(trocknung getrocknet. Das so erhaltene Pulver hat nur noch eine geringe Wasserdispersierbarkeit (< 30 Gew.%) und zeichnet sich durch besonders enge
5 Korngrößenverteilung aus. Das Pulver ist in den oben ausgewiesenen organischen Lösungsmitteln mit Partikelgrößen von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 10 bis 500 nm (gemessen jeweils in Dispersion), gut dispersierbar.

Dabei werden zum Teil transluzente Dispersionen erhalten, die transparente Beschichtungen z.B. auf Folien oder Glas und ähnlichen Flächen liefern. Durch die Dispersierbarkeit in organischen Lösungsmitteln eignen sich solcherart modifizierte Tonerden zur Einarbeitung in verschiedene nicht-wasserlösliche Polymere oder Lacke/Farben.

15 Die so erhaltenen Dispersionen sind größtenteils opak und zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Sedimentations- und Zentrifugationsstabilität aus, d.h. es handelt sich um echte kolloidale Dispersionen. Eine weitere Besonderheit stellt die Redispersierbarkeit, insbesondere nach Trocknung, in organischen Lösungsmitteln dar
20 sowie die Möglichkeit, stabile Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten (> 20 Gew.-%) herzustellen. Überraschend sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Metalloxide / Metalloxydhydrate auch nach Trocknung und ggf. Konfektionierung und/oder Lagerung in den Dispersiermedien (I) bis (III) dispersierbar.

25 Im Gegensatz zu Dispersionen von Tonerdehydraten im wässrigen System steigt die Viskosität nur zu Beginn wenig an, bleibt jedoch nach einem Tag konstant (Fig. 1/1). Auch nach mehreren Wochen findet keine Sedimentation statt. Durch diese Eigenschaften ist das erfindungsgemäße mit p-Toluolsulfonsäure modifizierte Tonerdehydrat besonders gut zu verarbeiten und hervorragend geeignet zur Herstellung
30 von transparenten Beschichtungen sowie zur Einarbeitung als Füllstoff in hydrophoben Materialien wie PVC oder auf organischen Lösungsmitteln basierende Lacke bzw. Farben.

35 Dispersiervorschrift:

In einem Becherglas wurden 18 g Lösungsmittel vorgelegt und unter heftigem Rühren 2 g modifiziertes Tonerdehydrat portionsweise binnen 1 bis 5 min in den Rührwirbel dosiert und nochmals 10 min gerührt. Es resultierte eine Dispersion mit 10

WO 01/03814

6

PCT/DE00/02163

Gew.% Feststoffgehalt. Bei gut dispergierbaren Produkten tritt keinerlei Sedimentation auf. Die Dispergierbarkeit wurde durch Zentrifugieren einer Dispersion bei 2000 U/min (10 min) und Trocknen (bei 120°C) und Auswiegen des Niederschlags bestimmt.

5

Dispergierbare Metalloxide / Metallaquoxide im Sinne der Erfindung sind insbesondere solche, die sich nach dem in dieser Vorschrift beschriebenen Verfahren zu ≥ 95 Gew.% bzw. ≥ 98 Gew. in dispergiertem Zustand verbleiben.

10 Beispiel 1

20 g wasserdispergierbares, nanokristallines (Kristallitgröße gemessen am 120-Reflex: 8-12 nm) Tonerdehydrat (CONDEA-Produkt Disperal® S) entsprechend 14,4 g Al_2O_3 wurden in einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäure in 180 g demineralisiertem Wasser dispergiert und 30 min lang unter Rühren auf 90°C erhitzt. 15 Dabei stellte sich ein pH-Wert von 1,5 ein. Die Dispersion dickte etwas ein. Nach Abkühlen wurde die Dispersion sprühtrocknet (Inlet-Temperatur 240-270°C, Outlet-Temperatur $< 110^\circ C$). Man erhielt ein weißes geruchloses Pulver mit aus Tabelle 2 ersichtlichen Eigenschaften. Die Dispergierbarkeit des erhaltenen Pulvers ist in Tabelle 1 und 4 dargestellt.

20

Beispiel 2: (ptsa-modifiziertes Silica-Alumina)

Ansatz: 180 g demin. Wasser
4 g p-Toluolsulfonsäure
25 20 g Siral® 30 D

25

In einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäure in 180 g demineralisiertem Wasser wurde eine Dispersion von 20 g Siral® 30D hergestellt. Es entstand eine gelbliche solartige Dispersion. Diese wurde sprühtrocknet. Der C-Wert nach dem Trocknen beträgt 8,61 %. Das Pulver ist redispergierbar (99%) in Wasser und Ethanol und 30 nach Lösungsmittelaustausch auch in Hexanol und Ethylenglycol.

30

Beispiel 3

4 g Postdodecylbenzolsulfonsäure (Marlon AS-3) wurden in 180 g Toluol gelöst und 20 g Disperal S zugegeben. Die Mischung wurde 30 min lang bei 80°C gerührt. Es 35 entstand ein leicht gelbliches Sol mit ca. 10 % Feststoffanteil, das Aluminiumoxid-Partikel mit einer Partikelgröße um 195 nm (gemessen mit Photonenkorrelations-spektroskopie, PCS) enthält. Das Sol war zu 97,3 % zentrifugierstabil (10 min bei 2000 upm). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C / 77 mbar wurde ein gelb-

35

WO 01/03824

7

PCT/DE00/02163

liches kristallartiges Pulver erhalten, das in Toluol, in Tetrahydrofuran (THF), in Butanol, in Methyltertiärbutylether (MTBE) und in Trichlormethan redispersiert werden kann. In Chlorbenzol kann man eine transluzente Dispersion erhalten, die jedoch nicht zentrifugierstabil ist. Das Pulver ist zu 100 % hydrophob, d.h. die Dispergierbarkeit in Wasser ist durch die Umsetzung mit Marlon AS-3 auf 0 % reduziert. Die Organosole zeichnen sich durch ihre Langzeitstabilität gegenüber Agglomeration aus. Eine Zunahme der Viskosität nach mehreren Tagen wurde nicht beobachtet. Die Dispergierbarkeit des Pulvers ist in Tabelle 3 dargestellt.

10

15

20

25

30

35

WO 01/03824

8

PCT/DE00/02163

Tab. 1
Dispergierbarkeit in verschiedenen
organischen Lösungsmitteln

L	D	P [nm]	T [%]	B	Z [%]
Aceton	Ja (opak)	80	60.6 %	bei 20% FESG thixo- trop	94.2 %
Ethanol	Ja	100	84.5 %	-	99.0 %
i-Propanol	ja, eingeschränkt	-			n.b.
n-Butanol	ja (opak)	97			99,5 %
Hexanol	Ja	335	65.8 %	thixotrop	84.6 %
Ethylen-glycol	ja (opak)				
THF	ja (opak)	121			96,5 %
DMSO	ja (opak)	104			95,0 %
Chlorbenzol	LSMA* (20% FSTG)	400		niedrige Vis- kosität	99,5 %
Dichlor-methan	Nein	-			-
Toluol	LSMA	n.m.		geliert,	n.b.
1,6-Hexan-diol- diacrylat	LSMA	-		polymmerisiert im UV	n.b.

Legende Tab. 1:

L = Lösungsmittel

D = Dispergierbarkeit bis 10 Gew.%
Feststoffgehalt

P = Partikelgröße in nm

T = Transmission bei 0,1% Feststoffge-
halt

B = Bemerkungen

Z = Zentrifugierstabilität 2000
upm/10 min

LSMA = durch Lösungsmittelaustausch

FESG = Feststoffgehalt

n.m. = PCS nicht möglich

* zunächst in Aceton dispergiert, dann gleiche Menge Lösungsmittel (hier: Chlorbenzol) zugegeben und das Aceton durch Rühren unter Erwärmen auf 40°C vertrieben.

WO 01/03124

9

PCT/DE00/02163

Tab. 2
Physikalische Kenndaten des Pulvers

		9,1 Gew.% <i>plsa</i>	16,8 Gew.% <i>plsa</i>
Spezifische Oberfläche (BET) (3 h bei 250°C aktiviert)	[m ² /g]	-	135
Porenvolumen (0-1000 nm Porendurchmesser)	[cm ³ /g]	-	0.23
mittlerer Porenradius	[nm]	-	3.2
Al ₂ O ₃ -Gehalt	[%]	-	66
C-Gehalt	[%]	3.8	6.5
Partikelgröße (dynamische Laserstreuung)		d ₁₀ : 0.7 d ₅₀ : 2.2 d ₉₀ : 8.6	d ₁₀ : 0.3 d ₅₀ : 1.2 d ₉₀ : 8.5

Tab. 3
Dispergierbarkeit von Disperal® S/Marlon AS-3
in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Dispergierbarkeit %	Partikelgröße (PCS) nm	Transmission %
Toluol	95.5	166	63.7
THF	99.0	113	32.3
Butanol	99.0	130	44.5
MTBE	85	-	6.8
Trichlormethan	98.5	64	42.3

WO 01/03824

10

PCT/DE00/02163

Tab. 4
Dispergierbarkeit von Disperal® PTSA in
Lösungsmittel - Gemischen (10 Gew.% Feststoff)

Lösungsmittel	Verhältnis	Partikelgröße (PCS) nm	Zentrifugierstabilität, (2000 U/min / 10 min) %
CHCl ₃ : MeOH	90 : 10	90	98
CHCl ₃ : MeOH	70 : 30	70	97
CHCl ₃ : MeOH	50 : 50	80	97,5
CHCl ₃ : MeOH	30 : 70	107	97,5
CHCl ₃ : MeOH	10 : 90	70	98,5
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	90 : 10	97	98
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	70 : 30	109	96
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	50 : 50	103	96,3
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	30 : 70	97	98,5
CHCl ₃ : Aceton	70 : 30	148	84
CHCl ₃ : Aceton	50 : 50	52	97,5

WO 01/03814

11

PCT/DE00/02163

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden durch Umsetzung

5 (A) eines oder mehrerer Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße von 4 bis 100 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße von kleiner 1000 nm mit

(B) einer oder mehreren organischen Sulfonsäuren, wobei

10 (i) die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- alkylbenzolsulfonsäure ist, worin der/die Alkylreste C1- bis C6- Alkylreste sind, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums oder in Abwesenheit eines Verdünnungs- / Lösungsmittels erfolgt, oder

15 (ii) die organische Sulfonsäure zumindest 14 Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines organischen aprotischen oder protischen Lösungsmittels erfolgt,

20 wobei die Komponente (A), berechnet als Metalloxid, und die Komponente (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 70 : 30, vorzugsweise 95 : 5 bis 80 : 20 eingesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxide bzw. Metallaquoxide Metalloxide bzw. Metallaquoxide enthaltend Aluminium, vorzugsweise Tonerden, Tonerdehydrate, insbesondere böhmische oder pseudoböhmische Tonerden, Aluminiumsilikat bzw. Si/Al- Mischoxide, eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure Toluolsulfonsäure vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure ist.

30 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure eine organische Verbindung des Typs R-SO₃H ist, worin R ein alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen ist.

35

WO 01/03824

12

PCT/DE00/02163

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide und die organische Sulfonsäure bei einer Temperatur von 0 bis 140 °C, vorzugsweise bei 0 bis kleiner 90 °C, in Kontakt gebracht werden.

5

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit der organischen Sulfonsäure für 30 s bis 7 Tage, vorzugsweise 30 bis 90 min, und vorzugsweise unter Rühren in Kontakt gebracht werden.

10

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration, Kontakttrocknung oder Trommeltrocknung getrocknet werden.

15

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Metalloxide / Metallaquoxide in organischen Lösungsmitteln Dispersionen mit Feststoffgehalten von 10 bis 35 Gew.%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.%, dispergierbar sind.

20

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Tonderdehydrat durch Extrusion, Tablettierung oder Kugeltropfverfahren zu Formkörpern, verarbeitet wird.

25

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide in einem organische Lösungsmittel aufgenommen werden und dieses Lösungsmittel gegen ein zweites Lösungsmittel ausgetauscht wird.

30

11. Sulfonsäure-modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide herstellbar gemäß einem der vorhergehenden Verfahren

35

WO 01/03124

13

PCT/DE00/02163

12. Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion enthaltend die sulfonsäure-modifizierten Metalloxide / Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 und als Dispergiermedium

(I) nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel ;

5 (II) protische, polare organische Lösungsmittel mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen oder

(III) apolare organische Lösungsmittel.

10 13. Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen Zusatz zumindest eines organischen Viskositätsstellmittels, vorzugsweise einer polymeren / oligomeren Verbindung, wie Cellulose, ein Cellulose-Derivat, ein Polyacrylat oder einem Polyvinylalkohol, enthält.

15 14. Verfahren zur Herstellung einer Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion gemäß Anspruch 12, durch Dispergieren eines dispergiermittelfreien / lösungsmittelfreien pulverförmigen sulfonsäure-modifizierten Metalloxides bzw. Metallaquoxides hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 unter Einsatz eines Dispergiermedium gemäß Anspruch 12.

20

15. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Metalloxide / Metallaquoxide als Füllmaterial in Lösungsmittelbasierte Farben oder Lacken oder in nicht-wasserlösliche Kunststoffe eingebracht wird.

25

16. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Beschichtungen, vorzugsweise von transparenten Beschichtungen, auf Folien, Metallen/Metalloxiden, Glas, PVC und anderen Kunststoffen.

30

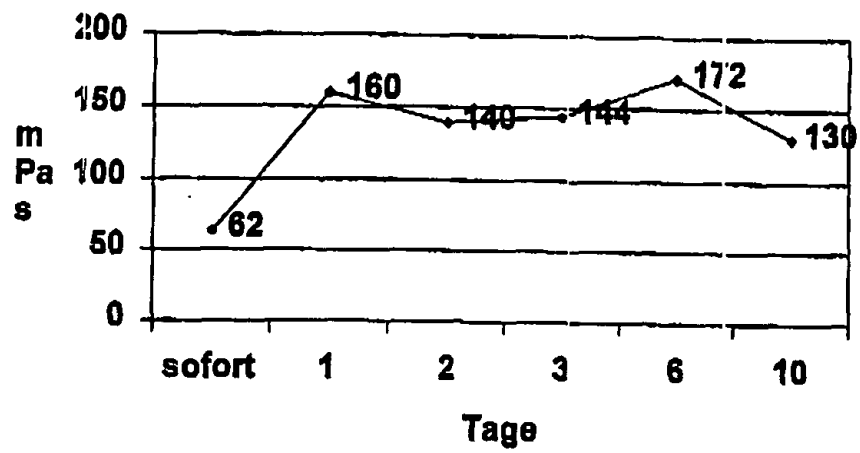
17. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Katalysatorträgern.

35

WO 01/03824

PCT/DE00/02163

Fig. 1 / 1

Viskositätsverlauf in Aceton

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Int. Ionales Aktenzeichen
 PCT/DE 00/02163

 A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01J13/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GIBRUTE

Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gibrute fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verw. zugeb. Begriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGEZEICHNETE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 076 638 A (REDMORE DEREK ET AL) 28. Februar 1978 (1978-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 33 - Spalte 3, Zeile 26; Beispiele 1-13	1, 2, 4-8, 11
X	US 4 123 231 A (GUTHRIE DAVID B ET AL) 31. Oktober 1978 (1978-10-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 23 - Spalte 1, Zeile 36; Beispiele 1-5	1, 2, 4-8, 11
A	US 3 867 296 A (HUNT MACK W) 18. Februar 1975 (1975-02-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-17

-/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zurecht zu erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
25. Oktober 2000	02/11/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 5818, München 2 M - 2226, HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Beauftragter Willsher, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inst: Janssen Alkanzeichen

PCT/DE 00/02163

C. (Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 736 491 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) Beispiel 5	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Info: ohne das Aktenzeichen

PCT/DE 00/02163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4076638 A	28-02-1978	KEINE	
US 4123231 A	31-10-1978	KEINE	
US 3867296 A	18-02-1975	CA 980330 A	23-12-1975
		BE 836019 A	16-03-1976
		DE 2257342 A	20-09-1973
		FR 2173980 A	12-10-1973
		GB 1426092 A	25-02-1976
		JP 1213336 C	27-06-1984
		JP 48099081 A	15-12-1973
		JP 58037853 B	19-08-1983
EP 0736491 A	09-10-1996	DE 69600536 D	24-09-1998
		DE 69600536 T	22-04-1999
		JP 8333115 A	17-12-1996
		US 6093483 A	25-07-2000
		US 5928127 A	27-07-1999